

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92971

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁹ 識別記号
C 2 3 F 4/00
G 1 1 B 5/127
H 0 1 L 21/3065
// H 0 1 L 43/12

F I
C 2 3 F 4/00 A
G 1 1 B 5/127 K
H 0 1 L 43/12
21/302 J

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-256636

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月22日

(71) 出願人 390002901
科学技術庁金属材料技術研究所長
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 中谷 功
茨城県つくば市竹園三丁目36番748号

(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 反応性イオンエッチング用のマスク

(57) 【要約】

【課題】 生産性に優れ、加工精度の高い磁性材料のエッチングを可能とする。

【解決手段】 プラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジウムおよびこれらの各々の、もしくは2種以上を主成分とする合金、あるいは化合物のうちの少くとも1種で構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジウムおよびこれらの各々を、もしくは2種以上を主成分とする合金あるいは化合物のうちの少なくとも1種で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク。

【請求項2】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチング用マスクである請求項1のマスク。

【請求項3】 磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクである請求項1または2のマスク。

【請求項4】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンまたはシリコンを主成分とする合金で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク。

【請求項5】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンの化合物で構成されており、レジスト膜からのパターンの上に配設されてリフトオフによりマスクとされることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク。

【請求項6】 磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクである請求項4または5のマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、反応性イオンエッチング用マスクに関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、磁気ディスクへの書き込み読み出しに用いられる磁気ヘッド、磁気集積回路に組み込まれるマイクロトランス、マイクロインダクター、磁気センサー、さらにスピン散乱磁気抵抗効果素子、スピンバルブ素子、強磁性トンネル接合素子、スピン電界効果素子、スピンドायオード、スピントランジスターなどの一群の量子効果磁気デバイス、また薄膜磁石、磁歪アクチュエーターなどの微小機械の構成部品などの製造に有用な、磁性材料のドライエッチング装置等として特徴づけられる、新しい反応性イオンエッチング用マスクに関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】一般に超LSI等の微小半導体素子や磁気素子はリソグラフィ技術とエッチング技術という2つのプロセスを組み合わせて製造されている。リソグラフィ技術は被加工物質（半導体の薄膜や磁性体の薄膜）の表面に塗布したレジスト膜等の感光膜に微細図形を作る技術であり、これには紫外線を用いて感光させるフォトリソグラフィ技術、電子線を用いて感

光させる電子線リソグラフィ技術、さらにイオン線を用いて感光させるイオン線リソグラフィ技術がある。

【0003】また、エッチング技術は、リソグラフィで作製したレジストパターンを被加工物質の半導体薄膜や磁性体薄膜に転写し、素子を作製する技術である。エッチング技術には、湿式エッチング法、アルゴンイオンミリング法、及び反応性イオンエッチング法がある。これらのエッチング方法の中で、反応性イオンエッチング法は、リソグラフィで作製したパターンを最も正確に転写することができ、微細加工に最も適しており、かつエッチング速さが速く、最も優れた方法である。現実には半導体の大規模集積回路、半導体メモリーがこの方法により作られている。

【0004】反応性イオンエッチング法は反応性ガスのプラズマ中に被加工物を置き電界を加えることにより、被加工物の表面に対して垂直に入射するイオンにより、化学的並びに物理的に被加工物の表面の原子を順次はぎ取る方法であり、マスクで覆われていない箇所を、マスクの境界に沿って垂直に切り込んでいく異方的な加工が可能である。そのために微細な鋭い形状の転写が可能な方法である。反応性イオンエッチング法では、プラズマ中で発生した反応性ガスのイオン、ラジカルなどの化学的活性種が被加工物の表面に吸着し、被加工物と化学反応をし、低い結合エネルギーをもつ表面反応層がまず形成される。そこで、被加工物の表面はプラズマ中で電界で加速された正イオンの垂直の衝撃にさらされているわけであるから、結合が緩んだ表面反応層はイオンのスパッタリング作用により、あるいは蒸発作用によりはぎ取られていく。このように反応性イオンエッチング法は化学的作用と物理的作用とが同時に起こって進行するプロセスである。そのため特定の物質のみをエッチングするという選択性が得られ、同時に加工対象物質の表面に垂直に切り込んでいくという異方性が得られるわけである。

【0005】しかしながら、一方で、磁性材料に対しては、長い間有効な反応性イオンエッチング法が見つからず、現実には磁性材料に対しては、湿式エッチング法とアルゴンイオンミリング法が用いられ、それにより薄膜磁気ヘッド、磁気センサー、マイクロトランスなどが製造されている。磁性材料におけるこのような状況は、磁性体の微細化並びに高密度集積化の指向を半導体に比べて著しく遅らせ、発展の障害となっていた。

【0006】磁性材料に対する反応性イオンエッチングが困難な理由は、遷移金属元素を主成分としている磁性材料は、今まで半導体材料用に開発されてきたすべてのエッチングガス（例えば CF_4 、 CCl_4 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 CBrF_3 、 Cl_2 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 CHF_3 、 C_2H_2 、 SF_6 、 SiF_4 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SiCl_4 、 HCl 、 CHClF_2 など）は磁性材料とプラズマ中で反応するが、半

導体材料の反応生成物と比較して、はるかに結合エネルギーが大きい物質を生成するので、スパッター作用を受けにくく、したがってエッチングはなされなかった。

【0007】そこで、半導体技術からの類推ではなく、新しい反応性イオンエッチング反応を探究する努力がなされ、最近本発明の発明者等により一酸化炭素(CO)ガスとアンモニアガス(NH₃)の混合ガスプラズマを用いる方法が発明された。この方法は、COの活性ラジカルにより被加工物である遷移金属元素を主成分とする磁性材料の表面で遷移金属カーボニル化合物(Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Co₂(CO)₈, Mn₂(CO)₁₀, Cr(CO)₆, V(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆)を生成させ、真空中での蒸発作用、あるいはイオンによるスパッター作用により、それらをはぎ取り、エッチングすることを原理としている。遷移金属カーボニル化合物は遷移金属中で唯一の結合エネルギーが小さい化合物である。しかしながら、プラズマ中でCOガスは不均等化反応によりCO₂とCに分解するため、導入したCOガスは反応に寄与することなく、また遊離したC原子は遷移金属元素と反応し、安定な遷移金属カーバイドを生成するので、エッチング反応は起こらないのが普通である。NH₃ガスは遷移金属元素の存在下で、上記の不均等化反応を遅らせる性質を示し、COガスとNH₃ガスをほぼ等量混合したガスのプラズマ中で、目的の反応性イオンエッチングが進行する。

【0008】この原理に基づく方法で、磁性材料のパーマロイ(Fe-Ni合金)、Co-Cr合金、Feなどの反応性イオンエッチングの実現が確認されている。このように、磁性材料に対する優れた反応性イオンエッチング法が見出されて、今後の技術的発展が期待されているところであるが、従来では、CO-NH₃混合ガスプラズマによるエッチングのためには、このエッチング反応を受けにくいマスク物質としてスパッタリング法により形成されるSiO₂膜が用いられていたことにより、その加工精度や生産性には制約があるという問題が残されていた。

【0009】この従来のプロセスを図示すると図2のとおりとなる。出発の形態は図2(a)に示すように、コーニング7059ガラス基板(1)など適当な基板材料の上に、加工対象物質の磁性合金、例えばパーマロイ(Ni-Fe合金)(2)などをスパッタリング法により形成し、その上にマスク材料とする石英(SiO₂)薄膜(3)を、その上に導電材料の例えば非晶質炭素膜(4)をそれぞれスパッタリング法により形成し、さらに電子線感光膜のレジスト(5)を例えばスピコート法などにより塗布したものである。ここでは非晶質炭素膜(4)は電子線露光する際に対象物質が帯電しないために必要な導電層であり、これはSiO₂(3)が絶縁体であるために必要となる膜である。図2(b)に示す

ように、電子線描画と現像処理によりレジストに所望の図形を形成する。その後酸素イオンエッチングによりレジスト図形をマスクとして、非晶質炭素層をエッチングし、SiO₂膜を図形に沿って露出させる(図2(c))。

次に例えば4フッ化炭素(CF₄)ガスのプラズマを用いて、SiO₂をエッチングし、その図形をSiO₂膜に転写する。CF₄のイオンエッチングはSiO₂のみに有効なため、目的とする加工対象物質のパーマロイには変化を与えない(図2(d))。以上のようにして得られたSiO₂の図形をマスクとして、先に述べたCO-NH₃混合ガスプラズマを用いた反応性イオンエッチング法により、SiO₂に転写された図形をパーマロイに転写する。この過程でレジスト膜、及び非晶質炭素膜も同時にエッチングで取り除かれ、SiO₂がパーマロイの図形の上に残留する形で転写が完了する(図2(e))。今まではこの方法による磁性材料のパーマロイ(Fe-Ni合金)、Co-Cr合金、Feなどの反応性イオンエッチングによる微細加工が行われている。

【0010】しかしながら、以上のプロセスは、複雑で生産性が悪いという問題点を有しているのみでなく、転写が二回行われるため、転写図形の高い精度が得られないという問題点を有していた。この方法は電子線で露光されなかった部分に対応した図形を最終的に残すという方法であり、結果的に電子線で露光した図形を反転した図形、すなわちネガ図形を与えるものである。しかしながら、磁性体の複雑な微細な構造体を作製する過程においては、電子線露光した部分に対応した図形(ポジ図形)を得ることも必要とされているのである。

【0011】この出願の発明は、従来技術のこのような問題を解決するものとしてなされたものであって、簡便でかつ高い分解能と高い精度でエッチングを可能とし、同時にポジ図形を作製することを可能とする新しいマスク材料とこれを用いたプロセス技術を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、プラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジウムおよびこれらの各々を、もしくは2種以上を主成分とする合金あるいは化合物のうちの少なくとも1種で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク(請求項1)を提供する。

【0013】また、この発明は、上記マスクについて、一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチング用のマスクであること(請求項2)、磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクであること(請求項3)も提供する。さらにまた、この出願の発明は、一酸化炭素と含窒素化

10

20

30

40

50

合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンまたはシリコンを主成分とする合金で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク（請求項4）と、同様に一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンの化合物で構成されており、レジスト膜からのパターンの上に配設されてリフトオフによりマスクとされることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク（請求項5）、並びに、これらを磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクとすること（請求項6）も提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】従来主として半導体技術で用いられているマスク物質は高分子材料であるレジスト自身である。しかしながら各種の高分子レジストは CO-NH_3 ガスプラズマ中において消耗が大きくマスクとしての役割を果たさない。Cr, W, Mo, Mn, Nb, Ta, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Ag, Au, Ga, In, Snなど金属元素及びそれらを主成分とする合金並びに化合物は CO-NH_3 ガスプラズマと反応し、スパッタリング作用によりそれら自身がエッチングされ、消耗するのでマスク材料としては適さない。またZn, Cd, Pbあるいはそれらを主成分とする合金あるいは化合物は耐真空性が悪くマスク材料として適さない。一方、Ti, Mg, Al, Si, Ge, Pt, 並びにPd及びそれらを主成分とする合金あるいは化合物は CO-NH_3 ガスプラズマと反応しにくく、マスク材料として好適であることが実験の結果明らかになった。それらの中で、化学的安定性、結晶粒の緻密さ、ピンホールのでき難さなどの要件から、最も望ましい物質はTi及びTiを主成分とする合金あるいは化合物であった。

【0015】そこで、この発明では、前記のとおりTi, Mg, Al, Ge, Pt, Pdおよびそれらの各々もしくは2種以上を主成分とする合金、もしくはその化合物の少なくとも1種によってマスクを構成する。つまり、Ti, Mg, Al, およびGeやPt, Pdの各々の単体金属、Ti合金、Mg合金、Al合金、Ge合金、Pt合金、Pd合金、Ti-Mg合金、Ti-Al合金、Ti-Ge合金、Ti-Pt合金、Ti-Pd合金、Mg-Al合金、Mg-Ge合金、Mg-Pt合金、Mg-Pd合金、Al-Ge合金、Al-Pt合金、Al-Pd合金、Ge-Pt合金、Ge-Pd合金、Ti-Mg-Al合金、Ti-Al-Ge合金、Ti-Mg-Ge合金、Ti-Mg-Pt合金、Ti-Al-Pd合金、Mg-Al-Ge合金、 TiO_2 、 MgF_2 、 Al_2O_3 、TiN、AlN、MgN、 GeO_2 、PdO等のうちの少なくとも1種によりマスクを構成する。この場合の「少なくとも1種」との規定は、マス

クの全体がこれらのうちの1種のみによって構成されてもよいし、その部分複合により、あるいはその積層により、さらにはマスクの露出している表面層が複数種によって構成されてもよいことを意味している。

【0016】そしてまた、この発明では、シリコンまたはシリコンを主成分とする合金、さらには SiO_2 、 Si_3N_4 等の化合物もマスクとすることができる。シリコンの合金については、前記のTi, Mg, Al, Ge等との組合せとすることが好ましいものとして例示される。たとえばTi-Si合金、Si-Al合金、Si-Ge合金、Si-Pt合金、Si-Pd合金、Ti-Si-Al合金、Ti-Mg-Si合金、Al-Mg-Si合金等が例示されることになる。

【0017】 SiO_2 については、マスクとしての使用がこれまでに検討されているが、これまでは、2段転写の方法である。これに対して、この発明ではリフトオフによる新しいマスクとして使用する。これらのマスクは、真空蒸着、スパッタリングやイオンプレーティング、イオンビーム蒸着等の各種手段によって形成することができる。

【0018】この発明のマスクについて、微細加工のプロセスとして例示すると図1のとおりとなる。図1

(a)に示すとおり、微細加工プロセスの出発は加工対象である磁性薄膜(2)はコーニング7059ガラスなど適当な基板材料(1)の上に形成し、その上にレジスト膜(5)を例えばスピンコート法で形成したものである。この多層膜を電子線露光し、現像し、レジスト膜(5)に所望のパターン(6)を形成する(図1

(b))。その後、マスク物質、例えばTi(7)を真空蒸着し、リフトオフ法、すなわち高分子レジストを溶解しTiマスク(8)を形成する(図1(d))。次に CO-NH_3 混合ガスプラズマによる反応性イオンエッチング法により、磁性体の薄膜のTiマスクで覆われていない箇所だけを取り去ることにより、磁性体薄膜にパターンが形成される(図1(e))。微細加工を施した磁性体(9)を得る。なお、この過程ではTiのマスクは除去されないまま残るので、Tiマスクを除去したいときには、例えば CCl_4 ガスプラズマを用いる従来法の反応性イオンエッチング法により、残留したTiマスクを除去する(図1(f))。

【0019】いずれの場合にも、この発明によって、エッチング対象物質に対する汚染物質の再付着は認められず、鋭く正確な形状のエッチングが可能となる。なお、この発明が対象とする被エッチング物質については、以上のとおりの磁性材料を代表的なものとし、この磁性材料については、パーマロイをはじめ、遷移金属を主成分とする磁性材料、たとえばFe, Ni, Co, Co-Cr合金、センダスト合金、Mo、希土類これら元素の合金や化合物の各種のものでよい。

【0020】また、マスクパターン形成のためのレジス

ト膜を用いる場合には、従来と同様の露光現象による有機ポリマー膜の各種のものが用いられる。もちろん、直接的なマスク形成であってもよい。エッチングのためのプラズマ用ガスは、磁性材料を対象とする場合、前記のようにCOガスとNH₃ またはアミン類の含窒素化合物ガスの場合が好適に用いられる。

【0021】以下、実施例を示し、さらに詳しく説明する。

【0022】

【実施例】

実施例1 (Tiマスク)

図1に示すプロセスに従い反応性イオンエッチング装置を用いた。エッチングの試料として、コーニング7059ガラス基板(1)上にスパッタリング法で磁性材料薄膜(2)としての厚さ450nmのFe薄膜を形成し、その表面に電子線リソグラフィーとリフトオフ法により、レジスト膜(5)から形成されたパターン(6)の上に、マスク材料(7)としてTiを用い、微小な多数のTiパッドを形成してマスク(8)として用いた。その試料を、水冷を施した13.56MHzの高周波を印可する下部電極上に置き、高周波電極とそれと対向した接地電極の距離を35mmとした。COガス及びNH₃ガスを、それぞれ6.3cc/min、及び6.8cc/minの流量で反応容器に供給しながら、ターボ分子ポンプにより排気し、内部を 5.7×10^{-3} Torrの圧力に保持した。試料を保持した下部電極に電極単位面積当たり3.7W/cm²の高周波を印可し、CO-NH₃混合ガスのグロー放電プラズマを発生させ、反応性イオンエッチングを行った。エッチング時間は4.0分間とした。エッチング反応後、マスク(8)として用いたTiパッドに覆われている個所と、覆われていない個所の間に生じた段差を繰返し反射干渉計で測定し、単位時間当たりのエッチング量を求めた。またエッチングにより生じた形状を電子顕微鏡で観察し、段差の平滑性と鋭さ、ならびに汚染物質や再付着物質の有無に着目してエッチングの評価を行った。微細加工した磁性体(9)としてパターンニングされたFe薄膜を得た。その結果、Fe薄膜に対するエッチング速さは90nm/minであった。また曲率半径が約0.1μmの鋭さで、深さ400nmの形状を作製することができた。

【0023】たとえば図3(a)(b)(c)はTiマスクとした場合の

(a) Fe薄膜

(b) Co-9.8%Cr薄膜

(c) Ni-20%Fe薄膜

のエッチングの結果を例示した電子顕微鏡写真であり、優れた加工精度が得られていることがわかる。

実施例2 (Alマスク)

実施例1と同様な条件で、Alを真空蒸着し、リフトオフ法により、Alマスクを作製し、Ni-Fe 20%F

e合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッチングの速さは120nm/minであり、またエッチングの形状は同様に良好であった。

実施例3 (Siマスク)

実施例1と同様な条件で、Siを真空蒸着し、リフトオフ法により、Siマスクを作製し、Co-9.8%Cr合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッチングの速さは140nm/minであり、エッチングの形状は同様に良好であった。

10 実施例3 (Geマスク)

実施例1と同様な条件で、Geを真空蒸着し、リフトオフ法により、Geマスクを作製し、Co-9.8%Cr合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッチングの速さは140nm/minであり、エッチングの形状は同様に良好であった。

【0024】

【発明の効果】この発明の反応性イオンエッチング装置を用いることにより、磁性合金を対象としたCO-NH₃混合ガスプラズマを用いる反応性イオンエッチングは従来型反応性イオンエッチング装置を用いた場合に比べて、より効果的になる。すなわち、磁性合金に対するエッチング速さは同一のエッチング条件の下で、約4倍になり、作業効率の向上に寄与する。またエッチング対象物質がエッチングプロセスにおいて、汚染されることがなく、エッチングにより除去された物質の再付着も問題にならない程度に少なくすることができる。以上のような作用効果により、磁気記録用の微細磁気ヘッド、マイクロトランス、マイクロ磁気素子、磁気センサー、磁気抵抗効果素子、スピンドライオードやスピントランジスター、スピバルブ素子、スピバルブ磁気メモリー、トンネル磁気抵抗効果素子などの製造が可能となる。また将来の高密度磁気記録媒体のパターンド磁気記録媒体なども製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による磁性材料の微細加工のプロセス図である。

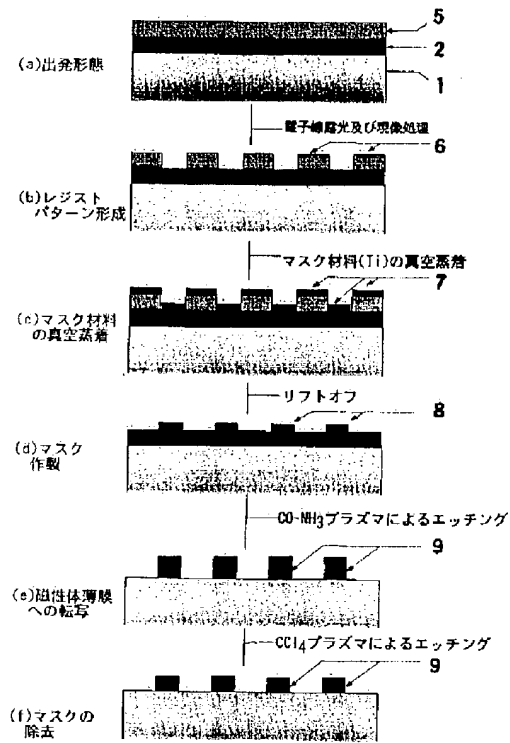
【図2】従来技術による磁性材料の微細加工のプロセス図である。

【図3】(a)(b)(c)は、各々、エッチング後の状態を例示した図面に代わる電子顕微鏡写真である。

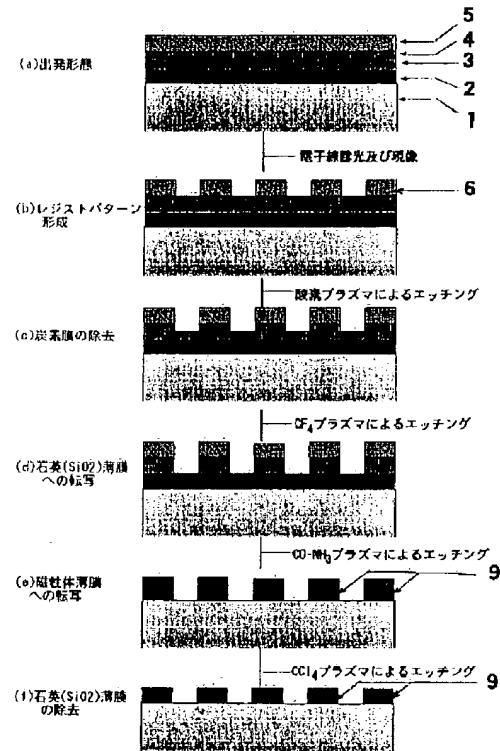
【符号の説明】

- 1 基板物質
- 2 磁性材料薄膜
- 3 酸化シリコン(SiO₂)膜
- 4 非晶質炭素膜
- 5 レジスト膜
- 6 レジストパターン
- 7 真空蒸着したマスク材料
- 8 マスク
- 9 微細加工を施した磁性体

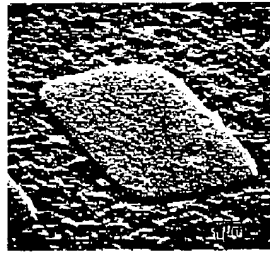
【図1】



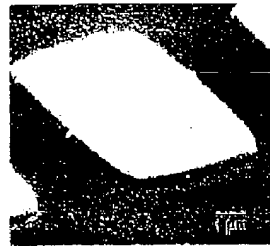
【図2】



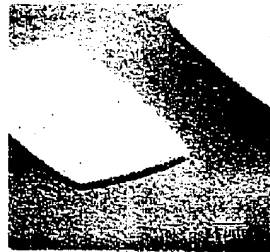
【図3】



(a)



(b)



(c)